

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06799156

POLYMERIZATION CATALYST AND PREPARATION PROCESS FOR POLYESTER AND POLYESTER  
PREPARED USING THE CATALYST

PUB. NO.: 2001-026639 AJ  
PUBLISHED: January 30, 2001 (20010130)  
INVENTOR(s): NAKAJIMA TAKAHIRO  
GYOBU SHOICHI  
OKUHARA MUNEKAZU  
YOSHIDA FUMIKAZU  
KUWATA MITSUHIRO  
APPLICANT(s): TOYOBO CO LTD  
APPL. NO.: 11-203367 [JP 99203367]  
FILED: July 16, 1999 (19990716)  
INTL CLASS: C08G-063/83; C08G-063/84

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polycondensation catalyst other than antimony compounds, a polyester prepared using the catalyst and a preparation process of a polyester.

SOLUTION: In a preparation process of a polyester, a catalyst comprising at least one chosen from alkali metals and compounds thereof and at least one chosen from an aluminum carboxylate, an aluminum inorganic compound, an aluminum alkoxide, an alkyl aluminum and a partial hydrolysate thereof, is used as a polycondensation catalyst.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-26639  
(P2001-26639A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\* (参考)

C 0 8 G 63/83  
63/84

C 0 8 G 63/83  
63/84

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-203367

(22) 出願日

平成11年7月16日 (1999.7.16)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 中嶋 孝宏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 形舞 祥一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 奥原 宗和

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエステルを製造するに際し、重縮合触媒として、アルカリ金属またはそれらの化合物から選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムのカルボン酸塩、無機化合物、アルコキサイド、およびアルキルアルミニウムおよびその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一種のアルミニウム化合物とからなる新規の触媒を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ金属またはそれらの化合物から選ばれる少なくとも一種と、アルミニウムのカルボン酸塩、無機化合物、アルコキサイド、およびアルキルアルミニウムおよびその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一種のアルミニウム化合物とからなるポリエステル重合触媒。

【請求項2】アルミニウム化合物が、アルミニウムのカルボン酸塩、無機化合物、およびアルキルアルミニウムおよびその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一種である請求項1記載のポリエステル重合触媒。

【請求項3】アルカリ金属化合物が、アルカリ金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、硫酸水素塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩、塩素酸塩、臭素酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル重合触媒。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の触媒を用いて製造されたポリエステル。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載の触媒を用いることを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステル並びにポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、アンチモン化合物を用いない新規のポリエステル重合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルに並びに製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）は、機械的特性および化学的特性に優れており、多用途への応用、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物への応用がなされている。

【0003】PETは、工業的にはテレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空中で触媒を用いて重縮合することで得られる。重縮合時に用いられる触媒としては、三酸化アンチモンが広く用いられている。三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、PETに黒ずみや異物が発生し、例えば成形時にフィルターの圧上昇が起こるといった問題を有している。また、最近環境面からアンチモンの安

全性に対する問題が指摘されている。このような経緯で、アンチモンを含まないポリエステルが望まれている。

【0004】三酸化アンチモン以外の重縮合触媒としては、チタン化合物やスズ化合物などの多くの金属化合物がすでに提案されているが、それぞれ問題点を有している。例えば、チタン化合物を重縮合触媒として用いて製造されたPETは著しく着色するといった問題がある。

【0005】アルミニウムのキレート化合物は重縮合触媒として優れた触媒活性を有していることが知られており、これらを単独で触媒として用いても比較的容易に高重合度のポリエステルの重合できることが知られている。

【0006】しかしながら、アルミニウムのキレート化合物は、他のアルミニウム化合物、例えばアルミニウムのカルボン酸塩や無機酸塩などに比べると高価でありかつ、分子量が高いためアルミニウムの含有量が低く、それ故ポリエステルのコストが高くなるという問題がある。

【0007】一方、アルミニウムのカルボン酸塩、無機酸塩、アルコキサイド等のアルミニウム化合物は、キレート化合物とは異なり重縮合触媒としてほとんど触媒活性を有しておらず、これらを触媒として用いてポリエステルの重合しようとしても満足できる重合度をもったポリエステルの重合できないか、もしくは重合できても莫大な重合時間がかかり実用上問題があった。

【0008】また、アルカリ金属またはそれらの化合物はエステル交換の触媒として活性を有していることは知られているが、重縮合触媒としての活性は乏しいことが知られている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステル、ならびにポリエステルの製造方法を提供するものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、アルミニウムのキレート化合物以外の化合物はもともと触媒活性は低いものの、これらの中でも特定のアルミニウム化合物をアルカリ金属またはそれらの化合物と併用することによって、それらの単独の触媒活性を足し合わせたものよりはるかに大きな触媒活性を持たせることができるようになることを見いだした。本発明の重縮合触媒を用いると、アンチモン化合物を用いない品質に優れたポリエステルの得ることができる。

【0011】すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属またはそれらの化合物と特定のアルミニウム化合物とからなるポリエステル重合触媒およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステ

ルの製造方法を提供する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明のアルミニウム化合物は、アルミニウムのキレート化合物とは異なり、単独では触媒活性の低いものから選ばれる特定の化合物である。

【0013】本発明のアルミニウム化合物の具体的な例としては、アルミニウムのカルボン酸塩、無機物、アルコキサイド、およびアルキルアルミニウムおよびその部分加水分解物などが挙げられる。アルミニウムのカルボン酸塩としては、例えば、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムなどが挙げられる。アルミニウムの無機物としては、例えば、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられる。アルミニウムのアルコキサイドとしては、例えば、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*tert*-ブトキサイドなどが挙げられる。アルキルアルミニウムおよびその部分加水分解物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムおよびこれらの部分加水分解物などが挙げられる。これらのうち、本発明のアルミニウム化合物として好適なものは、ポリマーへの溶解性等の観点から、アルミニウムのカルボン酸塩、無機化合物、およびアルキルアルミニウムおよびその部分加水分解物である。これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムがとくに好ましい。

【0014】本発明のアルミニウム化合物の使用量としては、重合して得られるポリエステルジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニット1モルに対して $5 \times 10^{-6} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.005$ モルである。

【0015】本発明のアルカリ金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムから選ばれる少なくとも一種の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらの金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蓚酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、炭酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナ

フタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。これらのアルカリ金属化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものをを用いた場合、ポリエステルが加水分解を受け易くなる傾向がある。従って、本発明のアルカリ金属化合物として好適なものは、ポリエステルの加水分解を促進しない観点から、アルカリ金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、とくにアルカリ金属の酢酸塩が好ましい。

【0016】本発明のアルカリ金属またはそれらの化合物の使用量としては、重合して得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニット1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 0.1$ モルが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 0.05$ モルである。

【0017】本発明によるポリエステルの製造は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

【0018】本発明の触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒の代わりに本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

【0019】本発明の重縮合触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階で反応系に添加することもできる。

【0020】本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状もしくはニート状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液であってもよく、特に限定されない。また、アルカリ金属またはそれらの化合物とアルミニウム化合物とを予め混合したもの

を添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

【0021】本発明の重縮合触媒は、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などの他の重縮合触媒を共存させて用いてもよい。

【0022】本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0023】ジカルボン酸としては、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびイソフタル酸が好ましい。

【0024】これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0025】グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオリ

ール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

【0026】これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0027】ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサニカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0028】環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0029】多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

【0030】本発明のポリエステルは、主たる繰返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルが好ましい。ここで言う主たる繰返し単位がアルキレンテレフタレートからなるポリエステルとは、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、主たるグリコール成分がアルキレングリコールからなるものである。ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

【0031】酸成分として蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン

酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸などに例示される多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などを共重合成分として含むこともできる。また、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシア安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸などに例示されるヒドロキシカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を含むこともできる。また、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチルβ-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどに例示される環状エステルを含むこともできる。

【0032】主たるグリコール成分のアルキレングリコールとしては、1,2-アプロピレングリコール、1,3-アプロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。これらは同時に2種以上を使用しても良い。また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β-

ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどに例示される多価アルコール等を含むことができる。

【0033】本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、およびこれらの共重合体が特に好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびその共重合体がさらに好ましい。

【0034】本発明のポリエステル中には他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例においてポリエステルの固有粘度(IV)は次のようにして測定した。フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4混合溶媒(重量比)を用いて、温度30℃で測定した。

【0036】(実施例1)ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート8900重量部に対し、触媒として、酢酸リチウムの5g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してリチウムとして0.06mol%となるように加え、次いで、酢酸アルミニウムの10g/lエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウムとして0.03mol%加えて、常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて1mmHg以下としてさらに同温同圧で3時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0037】(実施例2)実施例1において酢酸リチウムおよび酢酸アルミニウムの代わりに酢酸ナトリウムおよび水酸化塩化アルミニウムをそれぞれ、ポリエステル中の酸成分に対してナトリウムとして0.07mol%、アルミニウムとして0.02mol%用いて同様の実験を行った。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0038】(比較例1)実施例1において酢酸リチウムを用いずに、酢酸アルミニウムだけを同量用いて同様の実験を行った。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

す。

【0039】(比較例2)実施例2において水酸化塩化アルミニウムを用いずに、酢酸ナトリウムだけを同量用いて同様の実験を行った。得られたポリマーの物性値を表1に示す。

【0040】(実施例3～9)触媒を変更したこと以外

は実施例2と同様にしてポリエステルを重合した。用いた触媒ならびに得られたポリマーの物性値を表2に示す。

【0041】

【表1】

	触媒	添加量	IV(dlg <sup>-1</sup> )
実施例1	酢酸リチウム	0.06mol%	0.63
	酢酸アルミニウム	0.03mol%	
実施例2	酢酸ナトリウム	0.07mol%	0.62
	水酸化塩化アルミニウム	0.02mol%	
比較例1	酢酸アルミニウム	0.03mol%	0.31
比較例2	酢酸ナトリウム	0.07mol%	0.27

【0042】

【表2】

	触媒	添加量	IV(dlg <sup>-1</sup> )
実施例3	リチウムアセチルアセトネート	0.07mol%	0.62
	塩化アルミニウム	0.02mol%	
実施例4	臭化リチウム	0.07mol%	0.65
	トリエチルアルミニウム	0.02mol%	
実施例5	ナトリウムアセチルアセトネート	0.07mol%	0.64
	酢酸アルミニウム	0.02mol%	
実施例6	硫酸ナトリウム	0.07mol%	0.61
	水酸化アルミニウム	0.02mol%	
実施例7	塩化カリウム	0.07mol%	0.62
	トリメチルアルミニウム部分加水分解物	0.02mol%	
実施例8	1-プロパンスルホン酸ルビジウム	0.07mol%	0.57
	アルミニウムイソプロポキシド	0.02mol%	
実施例9	セシウムメトキシド	0.07mol%	0.59
	塩化アルミニウム	0.02mol%	

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、アンチモン化合物以外の新規の重縮合触媒、およびこれを用いて製造されたポリエステルならびにポリエステルの製造方法が提供され

る。本発明のポリエステルは、衣料用繊維、産業資材用繊維、各種フィルム、シート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの各種成形物、および塗料や接着剤などへの応用が可能である。

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 文和  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
- (72)発明者 桑田 光啓  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内



Fターム(参考) 4J029 AA02 AA03 AA05 AB01 AB04  
AB07 AC01 AE01 AE02 AE03  
BA02 BA03 BA04 BB12A  
BB13A BC05A BC06A BF05  
BF09 BF17 BF18 BF25 CA01  
CA03 CA04 CA05 CA06 CB04A  
CB05A CB06A CB10A CC05A  
CC06A CF03 DB12 EG01  
EG02 EG07 EG08 EG09 EH01  
FC02 FC03 FC04 FC05 FC08  
FC12 FC16 FC17 FC35 FC36  
HA01 HB01 HB03A HB06  
JF011 JF021 JF031 JF041  
JF221 KE02 KE03